

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-130438

(43)公開日 平成11年(1999)5月18日

(51)Int.Cl.⁶
C 01 G 45/12
H 01 M 4/02
4/58
10/40

識別記号

F I
C 01 G 45/12
H 01 M 4/02
4/58
10/40

C
Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全9頁)

(21)出願番号 特願平10-231270
(22)出願日 平成10年(1998)8月18日
(31)優先権主張番号 特願平9-221447
(32)優先日 平9(1997)8月18日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000001144
工業技術院長
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(74)上記1名の復代理人 弁理士 牧野 逸郎 (外1名)
(71)出願人 000174541
堺化学工業株式会社
大阪府堺市戎之町西1丁1番23号
(74)上記1名の代理人 弁理士 牧野 逸郎
(72)発明者 田渕 光春
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の製造とそのリチウムイオン二次電池への利用

(57)【要約】

【課題】リチウムイオン二次電池の正極活物質として好適に用いることができるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の製造方法において、原料混合物の高温度での焼成を必要とせずして、且つ、高価なオキシ水酸化マンガンを原料として用いることなく、低廉な原料を用いて、湿式加熱法にて、均一な組成を有するリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を容易に得ることができる方法を提供することにある。

【解決手段】本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の製造方法は、一般式(I)

$MnO_y \cdot zH_2O$

(式中、yは1~2の有理数を、zは0~1の有理数を示す。但し、y=3/2、z=1/2である場合を除く。)で表わされるマンガン酸化物及び一般式(II)

$Mn(OH)_a(CO_3)_b$

(式中、aは0~2の有理数を、bは0~1の有理数を示す。)で表わされる塩基性炭酸マンガンから選ばれる少なくとも1種のマンガン化合物を水酸化リチウム水溶液中にて加熱した後、水溶液から分離することを特徴と

する。

治、ジャーナル・オブ・ザ・セラミック・ソサイエティ
・オブ・ジャパン (Journal of the Ceramic Society o
f Japan)、第101巻、第1159~1163頁 (19
93年)) に記載されているように、一般式 LiMO_2
(式中、Mは、Cr、Mn、Ni、Fe、Co又はVで
ある。) で表わされる一群の化合物のなかにあって、特
に充放電電圧が高く、 LiCoO_2 と同様に、正極活物
質として好適に用いることができる。しかも、 LiMnO_2
は、資源として豊富で安価なマンガンを用いている
ので、 LiCoO_2 に比べて、製造コストの点から格段
に有利である。

10 【0003】従来、このような LiMnO_2 の製造方法
として、特開平5-242889号公報に記載されてい
るよう、 Li_2MnO_3 と MnO を等モル比で乾式混
合し、不活性ガス中で高温度で焼成する乾式加熱法や、
また、水酸化リチウムとオキシ水酸化マンガン (MnO
 OH) を等モル比で混合し、不活性ガス中で高温度で焼
成する乾式加熱法等が知られている。しかしながら、こ
れらの従来の乾式加熱法によれば、焼成雰囲気が窒素気
20 流中等、酸素のない不活性ガス雰囲気に限られており、
しかも、焼成に高温度を必要とするので、工業的な製造
方法としては不利である。また、後者の方法によれば、
原料として高価なオキシ水酸化マンガンを用いる点で
も、問題がある。

20 【0004】他方、M. Tabuchi et al., Solid State,
Vol. 89, pp. 53-63 (1996) には、水酸化リチウム
とオキシ水酸化マンガンを水酸化リチウムの大過剰下で
水熱反応させることによって LiMnO_2 を得る湿式加
熱法が記載されている。しかしながら、この方法におい
ても、原料として高価なオキシ水酸化マンガンを用いる
30 点で問題がある。

【0005】

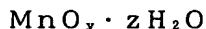
【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のリチ
ウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の製造における上
述したような問題を解決するためになされたものであっ
て、乾式加熱法のように、原料混合物の高温度での焼成
を必要とせず、しかも、高価なオキシ水酸化マンガンを
原料として用いることなく、低廉な原料を用いて、湿式
加熱法にて、均一な組成を有するリチウムマンガン複合
40 酸化物粒子状組成物を容易に得ることができる方法を提
供することを目的とし、更に、このようないチウムマン
ガン複合酸化物粒子状組成物を正極活物質とする高性能
のリチウムイオン二次電池を提供することを目的とす
る。

【0006】

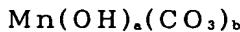
【課題を解決するため手段】本発明によるリチウムマン
ガン複合酸化物粒子状組成物の製造方法は、一般式
(I)
 $\text{MnO}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$
50 (式中、yは1~2の有理数を、zは0~1の有理数を

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(I)



(式中、yは1~2の有理数を、zは0~1の有理数を示す。但し、 $y = 3/2$ 、 $z = 1/2$ である場合を除く。) で表わされるマンガン酸化物及び一般式(II)



(式中、aは0~2の有理数を、bは0~1の有理数を示す。) で表わされる塩基性炭酸マンガンから選ばれる少なくとも1種のマンガン化合物を水酸化リチウム水溶液中にて加熱した後、水溶液から分離することを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の製造方法。

【請求項2】マンガン化合物におけるマンガンの平均原子価が2.9~3.3の範囲である請求項1に記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の製造方法。

【請求項3】マンガン化合物を水酸化リチウム水溶液中にて加熱した後、水溶液から分離し、乾燥し、更に、150°C以上の温度で焼成する請求項1又は2に記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の製造方法。

【請求項4】マンガン化合物を水酸化リチウム水溶液中にて90~500°Cの範囲の温度に加熱する請求項1から3のいずれかに記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の製造方法。

【請求項5】マンガン化合物を水酸化リチウム水溶液中にて150~300°Cの範囲の温度に加熱する請求項1から3のいずれかに記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の製造方法。

【請求項6】請求項1から5のいずれかに記載された方法で得られたリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を正極活物質として用いてなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池における正極活物質として好適に用いることができるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の製造方法と、このようにして得られる粒子状組成物を正極活物質として用いてなるリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムマンガン複合酸化物は、高出力、高エネルギー密度電池として、例えば、ノート型パソコン、PHS (パーソナル・ハンディフォン・システム)、携帯電話等に用いられているリチウムイオン二次電池における正極活物質として、近年、注目されている材料の一つである。このリチウムマンガン複合酸化物は、例えば、「超音波噴霧分解法による球状 LiCoO_2 微粉体の合成とリチウム二次電池用活物質への応用」

(荻原 隆、斎藤善彦、柳川昭明、小形信男、吉田幸吉、高島正之、米沢晋、水野泰晴、永田憲史、小川賛

示す。但し、 $y = 3/2$ 、 $z = 1/2$ である場合を除く。) で表わされるマンガン酸化物及び一般式 (II) $Mn(OH)_a(CO_3)_b$

(式中、 a は0~2の有理数を、 b は0~1の有理数を示す。) で表わされる塩基性炭酸マンガンから選ばれる少なくとも1種のマンガン化合物を水酸化リチウム水溶液中に加熱した後、水溶液から分離することを特徴とする。

【0007】更に、本発明によるリチウムイオン二次電池は、このようにして得られるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を正極活物質として用いてなることを特徴とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明によれば、上記一般式 (I) で表わされるマンガン酸化物及び一般式 (II) で表わされる塩基性炭酸マンガンから選ばれる少なくとも1種のマンガン化合物を水酸化リチウム水溶液中に分散させて、加熱した後、濾過等の手段にて水溶液から分離し、必要に応じて加熱した後、乾燥することによって、リチウムマンガン複合酸化物、即ち、マンガン酸リチウムの粒子状組成物を得ることができる。このようにして得られる粒子状組成物は、 $LiMnO_2$ で表わされるリチウムマンガン複合酸化物からなり、斜方晶の結晶構造を有する粒子状組成物である。そのX線回折パターンは、JCPDSカードNo. 35-749に記載されている $LiMnO_2$ と一致する。

【0009】本発明の方法において、上記一般式 (I) で表わされるマンガン酸化物としては、例えば、一酸化マンガン (MnO)、三二酸化マンガン (Mn_2O_3)、四三酸化マンガン (Mn_3O_4)、二酸化マンガン (MnO_2) 等、種々のものを挙げることができる。これらは市販品を低廉入手することができる。また、これらの種々の酸化マンガンは、必要に応じて、炭酸マンガン、二酸化マンガン、水酸化マンガン等を加熱処理することによって容易に得ることができる。また、上記一般式 (II) で表わされる塩基性炭酸マンガンとして、塩基性炭酸マンガンと呼ばれているもののほか、例えば、炭酸マンガン ($MnCO_3$) 等を挙げができる。

【0010】本発明において、用いるマンガン化合物は、そのマンガンの平均原子価が2.9~3.3、特に、2.9~3.1の範囲にあることが好ましい。用いるマンガン化合物のマンガンの平均原子価が2.9よりも小さいときは、生成するリチウムマンガン複合酸化物、 $LiMnO_2$ に Mn_3O_4 が多量に混在するようになり、このような複合酸化物をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いても、十分高い充放電容量を得ることができない。他方、用いるマンガン化合物のマンガンの平均原子価が3.3よりも大きいときは、生成するリチウムマンガン複合酸化物、 $LiMnO_2$ に Li_2MnO_3 が多量に

混在するようになり、同様に、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いても、十分高い充放電容量を得ることができない。

【0011】ここに、本発明において、用いるマンガン化合物におけるマンガンの平均原子価 V_{av} とは、マンガン化合物 a 、 b 、 c 、…をそれぞれマンガン原子換算にて N_a モル、 N_b モル、 N_c モル、…混合して用いるとき、それぞれのマンガン化合物におけるマンガンの原子価を V_a 、 V_b 、 V_c 、…とすれば、

10 【0012】

【数1】

$$V_{av} = \frac{N_a \times V_a + N_b \times V_b + N_c \times V_c + \dots}{N_a + N_b + N_c + \dots}$$

【0013】で定義される。

【0014】従って、例えば、四三酸化マンガン (Mn_3O_4) 1モルと二酸化マンガン (MnO_2) 1モルの混合物を用いる場合は、四三酸化マンガンにおけるマンガンの原子価は $8/3$ 価であり、四三酸化マンガン 1モルは、マンガン原子換算にて 3 モルに相当し、二酸化マンガンにおけるマンガンの原子価は 4 価であり、二酸化マンガン 1モルは、マンガン原子換算にて 1 モルであるから、上記マンガン化合物の混合物におけるマンガンの平均原子価は、 $\left[\{ (8/3) \times 3 + 4 \times 1 \} / (3 + 1) \right] = 3$ である。

【0015】また、本発明によれば、得られるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、その電池特性の改良等を目的として、上記一般式 (I) で表わされるマ

30 ンガン酸化物や上記一般式 (II) で表わされる塩基性炭酸マンガンは、マンガン原子の一部が B 、 Mg 、 Al 、 Si 、 Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Y 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Ru 、 Sn 、 Sb 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Hf 、 Ta 及び Pb よりなる群から選ばれる少なくとも1種の原子（以下、置換原子という。）によって置換されている複合マンガン化合物であってもよい。このような複合マンガン化合物におけるマンガン原子の置換原子による置換量は、通常、25モル%以下の範囲であり、好ましくは、0.1~

40 25モル%の範囲である。

【0016】例えば、マンガン原子の20モル%がコバルトで置換されている複合炭酸マンガン（炭酸マンガンコバルト）は、マンガン化合物をマンガン原子換算で80モル%とコバルト化合物をコバルト原子換算で20モル%との混合物の水溶液を調製し、これを炭酸化して得ることができる。

【0017】本発明によれば、上記マンガン化合物を水酸化リチウム水溶液中に分散させ、好ましくは、攪拌下に加熱し、この後、水溶液から分離し、必要に応じて加熱した後、乾燥して、リチウムマンガン複合酸化物粒子

状組成物を得る。本発明によれば、このように、マンガン化合物を水酸化リチウム水溶液中で加熱するので、この加熱を従来の乾式加熱法における加熱（乾式加熱）と区別するために、湿式加熱ということがある。

【0018】ここに、水酸化リチウム水溶液とは、水溶液中にリチウムイオンと水酸イオンとを含む水溶液をいい、このような水酸化リチウム水溶液は、例えば、水中でリチウムイオンと水酸イオンを生成することができる化合物、例えば、水酸化リチウム、酸化リチウム、金属リチウム等を水に溶解して調製することができる。かくして、本発明においては、水酸化リチウム水溶液とは、水中でリチウムイオンと水酸イオンとを生成することができる化合物を水に溶解して調製したものを意味する。

【0019】本発明の方法において、マンガン化合物に対する水酸化リチウムの割合は、特に、限定されるものではないが、通常、 Li/Mn 原子比にて1以上であり、好ましくは、1～20の範囲である。また、マンガン化合物を水酸化リチウム水溶液に分散させてなる分散液において、マンガン化合物の濃度は、特に、限定されるものではないが、通常、0.05～10モル/Lの範囲であり、分散液の取り扱いやすさや経済性の点から、好ましくは、0.1～5モル/Lの範囲である。

【0020】本発明の方法においては、上述したような水酸化リチウム水溶液に前記マンガン化合物を分散させた分散液は、水酸イオンを生成することができる化合物を更に含有していてもよい。このように水酸イオンを生成することができる化合物とは、特に限定されるものではないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のようなアルカリ金属水酸化物やアンモニア水を挙げることができる。

【0021】本発明において、水酸化リチウム水溶液中でマンガン化合物を湿式加熱する際、その温度は、通常、90～500°Cの範囲が好ましい。加熱温度が90°Cよりも低いときは、所期の反応が完結するまでに不要に長時間を要し、他方、500°Cを超えるときは、水蒸気圧が極めて高くなり、反応容器の耐圧性を保つために、非常に高価な装置を必要とし、いずれにしても、工業的な製造方法として採用するには、経済性に問題がある。作業性や経済性を考慮すれば、加熱温度は、好ましくは、100～374°C（水の臨界温度）の範囲であり、更に、好ましくは、150～300°Cの範囲である。

【0022】湿式加熱の温度が100°Cを超える場合には、耐圧容器を反応容器として用いて、上記水分散液の沸騰を抑制する必要がある。また、加熱時間は、その温度により異なるが、通常、数分から数日の範囲である。このように、高温高圧下に水の存在下に行なう反応は、一般に、水熱反応と呼ばれている。

【0023】本発明の方法においては、このように、水酸化リチウム水溶液中でマンガン化合物を加熱した後、

得られた反応混合物を冷却し、かくして、得られたリチウムマンガン複合酸化物粒子を濾過等の適宜の分離手段にて水から分離し、十分に水洗し、加熱し、乾燥することによって、目的とする粒子状組成物を粉末として得ることができる。ここに、得られたリチウムマンガン複合酸化物粒子を乾燥するための温度は、この組成物に吸着乃至付着されている水分を十分に除去することができれば、特に限定されるものではないが、通常、80°C以上、150°C未満の範囲である。場合によっては、水洗を省略して、加熱し、乾燥させてもよい。加熱乾燥の雰囲気は、通常、空気でよい。

【0024】更に、本発明においては、得られたリチウムマンガン複合酸化物粒子の結晶化度を高めたり、また、一次粒子や二次粒子の大きさを調節して、所望の電池特性に合致した粒子状組成物を得ることができるように、必要に応じて、得られたリチウムマンガン複合酸化物粒子を150°C以上の温度で乾式加熱、即ち、焼成してもよい。この乾式加熱は、上述したように、得られたリチウムマンガン複合酸化物粒子を水から分離し、水洗し、加熱し、乾燥させた後、別に行なってもよく、また、乾燥を兼ねて行なってもよい。また、この乾式加熱においては、必要に応じて、雰囲気を空気のほか、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気としてもよい。

【0025】本発明によれば、水熱反応後、得られたリチウムマンガン複合酸化物粒子を分離した後の液相は、必要に応じて、回収し、再利用することができる。

【0026】従来のように、原料を混合し、乾式加熱する方法によれば、高温での焼成を必要とするために、得られた複合酸化物粒子状組成物は、粒子同士が融着して

30 おり、従って、粉碎工程を必要とし、しかも、得られた粉碎物は、粒度や形態が不均一であって、充填効率が悪く、充填密度が低いという欠点がある。しかし、本発明の方法によれば、原料を好ましくは水熱反応によって加熱した後、得られた複合酸化物を比較的低い温度で加熱し、乾燥させるので、複合酸化物粒子は相互に融着しておらず、従って、乾燥後、得られた粒子を粉碎することなく、粒度分布の狭い粒子状組成物を得ることができる。即ち、本発明の方法によれば、組成が均一であり、しかも、結晶構造の均一性にもすぐれた粒子状組成物を得ることができる。

40 また、乾燥後、粒子を破壊しない程度に乾燥物を解碎する必要がある場合であっても、容易に解碎することができる。

【0027】本発明によるリチウムイオン二次電池は、このようにして得られるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を正極活物質として用いるものである。

【0028】非水電解質（有機電解質）を用いるリチウムイオン二次電池の一例を図1に示す。正極1と負極2は、非水電解液を含浸させたセパレータ3を介して対向して電池容器4内に収容されており、上記正極1は正極集電体5を介して正極用リード線6に接続されており、

また、負極2は負極集電体7を介して負極用リード線8に接続されて、電池内部で生じた化学エネルギーを上記リード線6及び8から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るように構成されている。

【0029】本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、これに導電剤、結着剤、充填剤等を配合し、混練して合剤（ペースト）とし、これを、例えば、ステンレスメッシュからなる正極集電体に塗布、圧着し、減圧下に加熱乾燥して、正極とする。しかし、必要に応じて、上記合剤を円板状等、適宜の形状に加圧成形し、必要に応じて、真空中に熱処理して、正極としてもよい。

【0030】上記導電剤としては、リチウムイオン二次電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば、特に限定されるものではなく、例えば、天然黒鉛、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、炭素繊維、金属粉、金属繊維のほか、ポリフェニレン誘導体等の導電性高分子物質を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、また、必要に応じて、2種以上を併用してもよい。合剤における導電剤の配合量は、特に限定されないが、通常、1～50重量%の範囲であり、好ましくは、2～30重量%の範囲である。

【0031】上記結着剤も、特に限定されるものではなく、例えば、デンプン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、再生セルロース、シアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルビロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキサイド等を挙げることができる。これらも、単独で用いてもよく、また、必要に応じて、2種以上を併用してもよい。この結着剤の配合量も、特に限定されないが、通常、合剤中、1～50重量%の範囲であり、好ましくは、2～30重量%の範囲である。

【0032】充填剤は、必要に応じて、合剤に配合される。充填剤としては、リチウムイオン二次電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば、特に限定されず、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素等の繊維等を挙げることができる。合剤におけるこれら充填剤の配合量も、特に限定されないが、通常、0～30重量%の範囲が好ましい。

【0033】本発明によるリチウムイオン二次電池において、負極としては、従来、リチウムイオン二次電池に用いられているものであれば、特に、限定されるものではないが、例えば、リチウム、リチウム合金、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素

等からなるシート状物、例えば、箔や、成形物を挙げることができる。

【0034】正極及び負極は、通常、集電体上に形成される。この集電体としては、特に、限定されるものではないが、通常、ステンレス鋼やそのメッシュ等が用いられる。

【0035】また、非水電解液も、従来より知られているものであれば、いずれでもよいが、例えば、プロピレンカーボネート等のようなカーボネート類、スルホラン類、ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン等のようなエーテル類等の有機溶媒中に過塩素酸リチウムやヘキサフルオロリン酸リチウム等の解離性リチウム塩類を溶解させたものを挙げることができる。セパレータとしては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のようなオレフィン系合成高分子重合体からなる多孔性フィルム等が用いられるが、これに限定されるものではない。

【0036】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、前記一般式（I）で表わされるマンガン酸化物又は前記一般式（II）で表わされる塩基性炭酸マンガンを水酸化リチウム水溶液中に分散させて加熱した後、好ましくは、水熱反応させた後、濾過し、乾燥することによって、粒度分布が狭く、均一な組成を有するリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を容易に得ることができる。

【0037】特に、本発明の方法によれば、低廉な前記マンガン酸化物や塩基性炭酸マンガンを用いる一方、このような原料を高温度で焼成することを必要としないので、組成が均一で、結晶構造の均一性にもすぐれており、しかも、得られた粒子は相互に融着していない。更に、本発明の方法によれば、リチウム／マンガン原子比を大過剰にする必要ないので、低廉にリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を容易に得ることができる。

【0038】従って、このようなりチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を正極活性物質として用いることによって、充放電容量の高い高性能リチウムイオン二次電池を低廉に得ることができる。

【0039】本発明のリチウムイオン二次電池は、例えば、ノート型パソコン、携帯電話、コードレスフォン子機、ビデオムービー、液晶テレビ、電気シェーバー、携帯ラジオ、ヘッドホンステレオ、バックアップ電源、メモリーカード等の電子機器や、ベースメーカー、補聴器等の医療機器に好適に用いることができる。

【0040】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0041】実施例1

市販の三二酸化マンガン0.1モルと水酸化リチウム5モルを混合し、この混合物をイオン交換水に加えて全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、

温度100°Cで96時間加熱して、水熱反応を行なった。

【0042】この水熱反応の終了後、スラリーを濾過、水洗し、100°Cで乾燥させて、リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を粉末として得た。この粉末のX線回折パターンはマンガン酸リチウム(LiMnO₂)に一致した。

【0043】実施例2

市販の炭酸マンガンを窒素気流中、温度500°Cで8時間、加熱して、一酸化マンガンを得た。この一酸化マンガン0.50モルと二酸化マンガン0.50モル(マンガンの平均原子価3.0)と水酸化リチウム5モルを混合し、この混合物をイオン交換水に加え、全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、温度150°Cで24時間加熱し、水熱反応を行なった。

【0044】この水熱反応の終了後、スラリーを濾過、水洗し、100°Cで乾燥させて、リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を粉末として得た。この粉末のX線回折パターンはマンガン酸リチウム(LiMnO₂)に一致した。

【0045】実施例3

市販の炭酸マンガン1モルと二酸化マンガン1モル(マンガンの平均原子価3.0)と水酸化リチウム6モルを混合し、この混合物をイオン交換水に加え、全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、温度200°Cで12時間、加熱して、水熱反応を行なった。

【0046】この水熱反応の終了後、スラリーを濾過、水洗し、100°Cで乾燥させて、リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を粉末として得た。このリチウムマンガン複合酸化物の電子顕微鏡写真(倍率1000倍)を図2に示す。また、このようにして得られたリチウムマンガン複合酸化物のX線回折チャートは、図3に示すように、マンガン酸リチウム(LiMnO₂)のそれに一致した。

【0047】実施例4

市販の二酸化マンガンを空气中、温度850°Cで3時間、焼成して、三二酸化マンガンを得た。この三二酸化マンガン3モルと水酸化リチウム6モルを混合し、この混合物をイオン交換水に加え、全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、温度250°Cで4時間、加熱して、水熱反応を行なった。

【0048】この水熱反応の終了後、スラリーを濾過、水洗し、100°Cで乾燥させて、リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を粉末として得た。この粉末のX線回折パターンは、マンガン酸リチウム(LiMnO₂)と一致した。

【0049】実施例5

市販の二酸化マンガンを空气中、温度1050°Cで3時間、焼成して、四三酸化マンガンを得た。この四三酸化マンガン1.25モルと二酸化マンガン1.25モル(マン

ガンの平均原子価3.0)と水酸化リチウム6モルを混合し、この混合物をイオン交換水に加え、全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、温度300°Cで2時間、加熱して、水熱反応を行なった。

【0050】この水熱反応の終了後、スラリーを濾過、水洗し、100°Cで乾燥させて、リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を粉末として得た。この粉末のX線回折パターンは、マンガン酸リチウム(LiMnO₂)と一致した。

10 【0051】実施例6

1モル/Lの硝酸マンガン水溶液1Lに2モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液1.1Lを攪拌しつつ滴下し、沈殿を含むスラリーを得た。これを濾過、水洗し、乾燥した後、温度850°Cで3時間、焼成して、三二酸化マンガンを得た。

【0052】このようにして得られた三二酸化マンガン8モルと水酸化リチウム8モルを混合し、この混合物をイオン交換水に加え、全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、温度350°Cで1時間、加熱して、水熱反応を行なった。

【0053】この水熱反応の終了後、スラリーを濾過、水洗し、100°Cで乾燥させて、リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を粉末として得た。この粉末のX線回折パターンは、マンガン酸リチウム(LiMnO₂)と一致した。

【0054】実施例7

市販の炭酸マンガン1モルと二酸化マンガン1モル(マンガンの平均原子価3.0)と水酸化リチウム6モルを混合し、この混合物をイオン交換水に加え、全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、温度200°Cで5時間、加熱して、水熱反応を行なった。

【0055】この水熱反応の終了後、スラリーを濾過、水洗し、100°Cで乾燥させて、リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を粉末として得た。

【0056】次に、このリチウムマンガン複合酸化物の粉末10gをアルミナ坩堝中に入れ、電気炉中、空気雰囲気下に温度150°Cで10時間、乾式加熱した。得られた粉末は非融着性であって、そのX線回折パターンは、マンガン酸リチウム(LiMnO₂)と一致した。

40 【0057】実施例8

マンガン化合物をマンガン原子換算で80モル%とコバルト化合物をコバルト原子換算で20モル%との混合物の水溶液を調製し、これを炭酸化して、マンガン原子のうち、20モル%がコバルト原子で置換されている複合炭酸マンガンを調製した。

【0058】この複合炭酸マンガンを850°Cで3時間、焼成して、複合三二酸化マンガンを得た。このようにして得た複合三二酸化マンガン1モルと水酸化リチウム2モルを混合し、この混合物をイオン交換水に加え、全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕

込み、温度250°Cで4時間、加熱して、水熱反応を行なった。

【0059】この水熱反応の終了後、スラリーを濾過、水洗し、100°Cで乾燥させて、リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を粉末として得た。この粉末のX線回折パターンは、マンガン酸リチウム (LiMnO_2) と同様であることが確認された。

【0060】実施例9

マンガン化合物をマンガン原子換算で90モル%とアルミニウム化合物をアルミニウム原子換算で10モル%との混合物の水溶液を調製し、これを炭酸化して、マンガン原子のうち、10モル%がアルミニウム原子で置換されている複合炭酸マンガンを調製した。

【0061】この複合炭酸マンガンを850°Cで3時間、焼成して、複合三二酸化マンガンを得た。このようにして得た複合三二酸化マンガン3モルと水酸化リチウム4モルを混合し、この混合物をイオン交換水に加え、全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、温度250°Cで4時間、加熱して、水熱反応を行なった。

【0062】この水熱反応の終了後、スラリーを濾過、水洗し、100°Cで乾燥させて、リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を粉末として得た。この粉末のX線回折パターンは、マンガン酸リチウム (LiMnO_2) と同様であることが確認された。

【0063】実施例10

マンガン化合物をマンガン原子換算で95モル%とクロム化合物をクロム原子換算で5モル%との混合物の水溶液を調製し、これを炭酸化して、マンガン原子のうち、5モル%がクロム原子で置換されている複合炭酸マンガ

ンを調製した。

【0064】この複合炭酸マンガンを850°Cで3時間、焼成して、複合三二酸化マンガンを得た。このようにして得た複合三二酸化マンガン8モルと水酸化リチウム9モルを混合し、この混合物をイオン交換水に加え、全量を1Lとした。このスラリーをオートクレーブに仕込み、温度250°Cで4時間、加熱して、水熱反応を行なった。

【0065】この水熱反応の終了後、スラリーを濾過、水洗し、100°Cで乾燥させて、リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を粉末として得た。この粉末のX線回折パターンは、マンガン酸リチウム (LiMnO_2) と同様であることが確認された。

【0066】比較例1

市販のオキシ水酸化マンガン1モルと水酸化リチウム1モルを乾式で混合し、この混合物をアルミナ坩堝に入れ、電気炉中、アルゴン雰囲気下に温度550°Cで10時間、加熱焼成して、リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を粉末として得た。しかし、この粉末は、粒子20 同士が相互に融着した塊状物であった。この粉末のX線回折パターンは、マンガン酸リチウム (LiMnO_2) に一致した。

【0067】以上の実施例1～10及び比較例1におけるマンガン濃度、リチウム/マンガン仕込み原子比、水熱反応における加熱温度と時間、水熱加熱の後に乾式加熱した場合には、その条件、更には、得られたリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の平均粒子径と比表面積とを表1にまとめて示す。

【0068】

30 【表1】

温度 マンガン濃度 (モル/L)	L ₁ /M ₀ 仕込み原子比	乾式加熱						粒子特性	
		加熱時間 (℃)	加熱時間 (時間)	加熱温度 (℃)	加熱時間 (時間)	穿脂気	平均粒子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	
実施例1 2	0.1 1	50 5	100 150	96 24	-	-	-	1	35
3	2	3	200	12	-	-	-	5	20
4	3	2	250	4	-	-	-	10	11
5	5	1.2	300	2	-	-	-	30	3
6	8	1	350	1	150	10	5	0.5	
7	2	3	200	5	-	-	空気	10	8
8	1	2	250	4	-	-	-	5	6
9	3	1.33	250	4	-	-	-	10	5
10	8	1.125	250	4	-	-	-	20	3
比較例1	-	-	-	-	550	10	アルゴン	-	5

【0069】実施例11

(リチウムイオン二次電池の製造) 実施例7で得られたリチウムマンガン複合酸化物とアセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンとを重量比87:6.5:6.5にてよく混練して、合剤(ペースト)とし、これを清浄なステンレスメッシュ(20mm径)に均一に塗布し、200kg/cm²の圧力で加圧して圧着した。この後、減圧下、150°Cで約17時間、加熱乾燥して、正極を作製した。負極として、金属リチウム箔(20mm径、0.2mm厚み)を、また、セパレーターとして不織布とポリプロピレン微孔フィルムを用いた。更に、電解液としては、1Mの過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液と1,2-ジメトキシエタンとの混合溶液(1:1)を水分200ppm以下にしたもの用い、これをセパレーターに含浸させた。これらの構成要素を図1に示すようなりチウムイオン二次電池に組み立て

た。

【0070】この電池を用いて、0.2mA/cm²の一定電流にて電池電圧4.3~2.0Vの間で充放電を行なった結果、3サイクル目の単位重量当たりの放電容量は190mAh/gであった。

40 【図面の簡単な説明】

【図1】は、リチウムイオン二次電池の一例を示す断面図である。

【図2】は、実施例4において得られた本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の電子顕微鏡写真(倍率1000倍)である。

【図3】は、実施例4において得られた本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物X線回折チャートである。

【符号の説明】

50 1…正極、2…負極、3…セパレータ、4…電池容器、

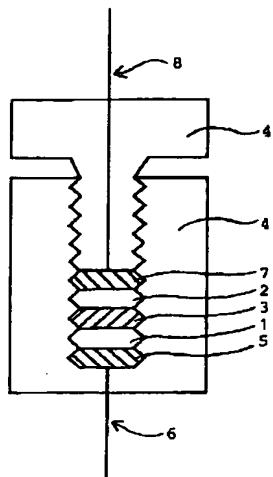
15

5…正極集電体、6…正極用リード線、7…負極集電

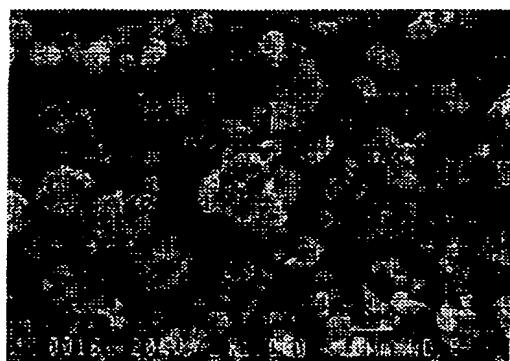
16

体、8…負極用リード線。

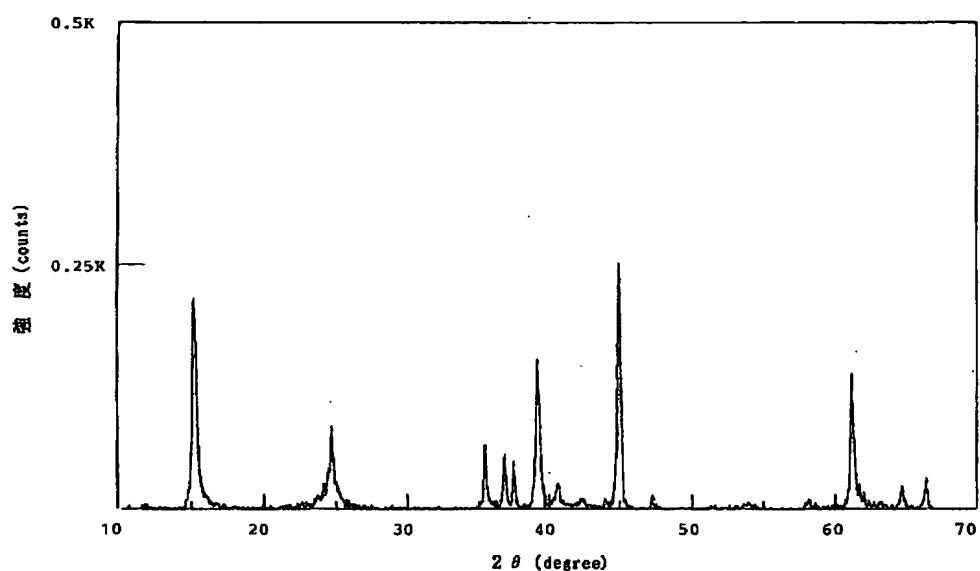
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 弘典

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

(72)発明者 阿度 和明

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

(72)発明者 薙山 博之

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

(72)発明者 深井 清志

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

(72)発明者 吉良 義行

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内